

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-175884

(43)Date of publication of application : 21.06.2002

(51)Int. Cl. H05B 33/14

C07F 15/00

C09K 11/06

H05B 33/22

(21)Application number : 2001-284601 (71)Applicant : CANON INC

(22)Date of filing : 19.09.2001 (72)Inventor : TSUBOYAMA AKIRA  
OKADA SHINJIRO  
TAKIGUCHI TAKAO  
MORIYAMA TAKASHI  
KAMATANI ATSUSHI  
MIZUTANI HIDEMASA

(30)Priority

Priority number 2000292491 Priority date 26.09.2000 Priority country JP  
: : :

(54) LUMINOUS ELEMENT AND METAL COORDINATION COMPOUND FOR THE LUMINOUS ELEMENT

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a luminous element which has highly efficient light emission, keeps high luminance over a long period, and in which supply-current deterioration is small.

SOLUTION: This luminous element has an organic compound layer, containing metal coordination compound which possess a partial structure, shown in formula (1).



(1)

---

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination] 24. 02. 2005

[Date of sending the examiner's decision  
of rejection]

[Kind of final disposal of application  
other than the examiner's decision of  
rejection or application converted  
registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against  
examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2002-175884  
(P2002-175884A)

(43) 公開日 平成14年6月21日 (2002.6.21)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	マークシート* (参考)
H 0 5 B 33/14		H 0 5 B 33/14	B 3 K 0 0 7
C 0 7 F 15/00		C 0 7 F 15/00	F 4 H 0 5 0
C 0 9 K 11/06	6 6 0	C 0 9 K 11/06	6 6 0
H 0 5 B 33/22		H 0 5 B 33/22	B
			D
審査請求 未請求 請求項の数11 O L (全 21 頁)			

(21) 出願番号	特願2001-284601 (P2001-284601)	(71) 出願人	000001007 キヤノン株式会社 東京都大田区下丸子3丁目30番2号
(22) 出願日	平成13年9月19日 (2001.9.19)	(72) 発明者	坪山 明 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ ノン株式会社内
(31) 優先権主張番号	特願2000-292491 (P2000-292491)	(72) 発明者	岡田 伸二郎 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ ノン株式会社内
(32) 優先日	平成12年9月26日 (2000.9.26)	(74) 代理人	100096828 弁理士 渡辺 敬介 (外2名)
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 発光素子及び発光素子用金属配位化合物

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 高効率発光で、長い期間高輝度を保ち、通電劣化が小さい発光素子を提供する。

【解決手段】 下記一般式(1)で示される部分構造を有する金属配位化合物を含む有機化合物層を有することを特徴とする発光素子。



(1)

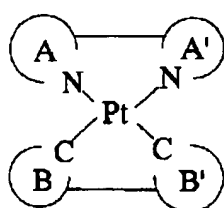
【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記一般式(1)で示される部分構造を有する金属配位化合物を含む有機化合物層を有することを特徴とする発光素子。

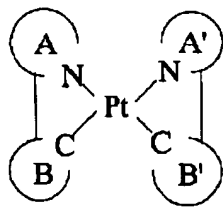
【化1】



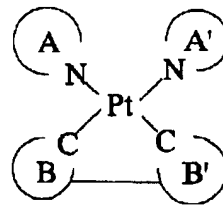
(1)



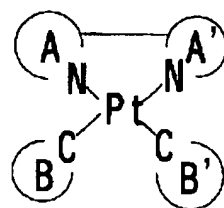
(1-1)



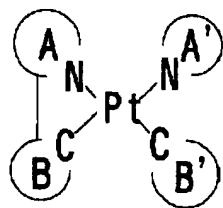
(1-2)



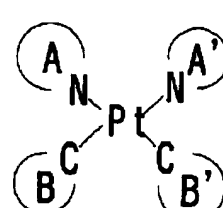
(1-3)



(1-4)



(1-5)



(1-6)

(但し、NとCは、Ptに結合した窒素及び炭素原子であり、A、A'はそれぞれ無置換あるいは置換基を有していてもよい窒素原子を含む環状基を示し、B、B'はそれぞれ無置換あるいは置換基を有していてもよい炭素原子を含む環状基を示す。〔該置換基はハロゲン原子、ニトロ基、トリアルキルシリル基(該アルキル基はそれぞれ独立して炭素原子数1から8の直鎖状または分岐状のアルキル基である。)、炭素原子数1から20の直鎖状または分岐状のアルキル基(該アルキル基中の1つもしくは隣接しない2つ以上のメチレン基は-O-、-S-、-CO-、-CO-O-、-O-CO-、-CH=CH-、-C≡C-で置き換えられていてもよく、該アルキル基中の水素原子はフッ素原子に置換されていてもよい。)を示す。〕)

【請求項3】 前記金属配位化合物が、前記構造式(1-1)または(1-2)であることを特徴とする請求項2に記載の発光素子。

【請求項4】 前記構造式(1-1)～(1-6)の白金原子に結合した窒素原子を含む環状基A、A'の少なくとも一つが、無置換あるいは置換されたピリジン、ピリミジン、ピラゾリン、ピロール、ピラゾール、キノリン、イソキノリン、キノキサリンのいずれかであること

【請求項2】 前記金属配位化合物が、下記構造式(1-1)～(1-6)のいずれかであることを特徴とする請求項1に記載の発光素子。

【化2】

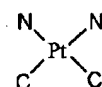
を特徴とする請求項2または3に記載の発光素子。

【請求項5】 前記構造式(1-1)～(1-6)の白金原子に結合した炭素原子を含む環状基B、B'の少なくとも一つが、無置換あるいは置換されたフェニル、ナフチル、チエニル、ベンゾチエニル、キノリルのいずれかであることを特徴とする請求項2～4のいずれかに記載の発光素子。

【請求項6】 前記金属配位化合物を含む有機化合物層が、対向する2つの電極に挟持され、該電極間に電圧を印加することにより発光する電界発光素子であることを特徴とする請求項1～5のいずれかに記載の発光素子。

【請求項7】 発光素子用金属配位化合物であって、下記一般式(1)で示される部分構造を有することを特徴とする発光素子用金属配位化合物。

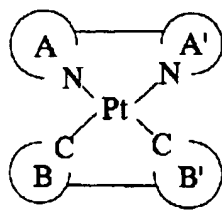
【化3】



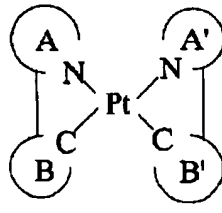
(1)

【請求項8】 前記金属配位化合物が、下記構造式(1-1)～(1-6)のいずれかであることを特徴とする請求項7に記載の発光素子用金属配位化合物。

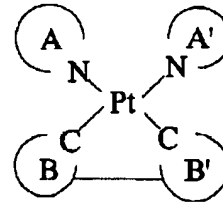
【化4】



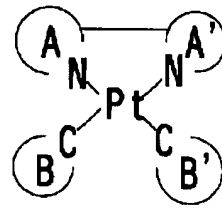
(1-1)



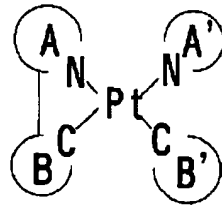
(1-2)



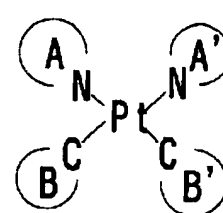
(1-3)



(1-4)



(1-5)



(1-6)

{但し、NとCは、Ptに結合した窒素及び炭素原子であり、A、A'はそれぞれ無置換あるいは置換基を有していてもよい窒素原子を含む環状基を示し、B、B'はそれぞれ無置換あるいは置換基を有していてもよい炭素原子を含む環状基を示す。〔該置換基はハロゲン原子、ニトロ基、トリアルキルシリル基（該アルキル基はそれぞれ独立して炭素原子数1から8の直鎖状または分岐状のアルキル基である。）、炭素原子数1から20の直鎖状または分岐状のアルキル基（該アルキル基中の1つもしくは隣接しない2つ以上のメチレン基は-O-、-S-、-CO-、-CO-O-、-O-CO-、-CH=CH-、-C≡C-で置き換えられていてもよく、該アルキル基中の水素原子はフッ素原子に置換されていてもよい。）を示す。〕}

【請求項9】 前記金属配位化合物が、前記構造式(1-1)または(1-2)であることを特徴とする請求項8に記載の発光素子用金属配位化合物。

【請求項10】 前記構造式(1-1)～(1-6)の白金原子に結合した窒素原子を含む環状基A、A'の少なくとも一つが、無置換あるいは置換されたピリジン、ピリミジン、ピラゾリン、ピロール、ピラゾール、キノリン、イソキノリン、キノキサリンのいずれかであることを特徴とする請求項8または9に記載の発光素子用金属配位化合物。

【請求項11】 前記構造式(1-1)～(1-6)の白金原子に結合した炭素原子を含む環状基B、B'の少なくとも一つが、無置換あるいは置換されたフェニル、ナフチル、チエニル、ベンゾチエニル、キノリルのいずれかであることを特徴とする請求項8～10のいずれかに記載の発光素子用金属配位化合物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、有機化合物を用い

た発光素子及び発光素子用金属配位化合物に関するものであり、さらに詳しくは白金が中心金属である金属配位化合物を発光材料として用いることで安定した効率の高い発光素子に関するものである。

【0002】

【従来の技術】有機EL（エレクトロルミネッセンス）素子は、高速応答性や高効率の発光素子として、応用研究が精力的に行われている。その基本的な構成図1(a)・(b)に示した〔例えばMacromol. Symp. 125, 1～48(1997)参照〕。

【0003】図1に示したように、一般に有機EL素子は透明基板15上に透明電極14と金属電極11の間に複数層の有機膜層から構成される。

【0004】図1(a)では、有機層が発光層12とホール輸送層13からなる。透明電極14としては、仕事関数が大きいたんが用いられ、透明電極14からホール輸送層13への良好なホール注入特性を持たせている。金属電極11としては、アルミニウム、マグネシウムあるいはそれらを用いた合金などの仕事関数の小さな金属材料を用い有機層への良好な電子注入性を持たせる。これら電極には、50～200nmの膜厚が用いられる。

【0005】発光層12には、電子輸送性と発光特性を有するアルミキノリノール錯体など（代表例は、以下に示すAlq3）が用いられる。また、ホール輸送層13には、例えばトリフェニルジアミン誘導体（代表例は、以下に示すα-NPD）など電子供与性を有する材料が用いられる。

【0006】以上の構成した素子は整流性を示し、金属電極11を陰極に透明電極14を陽極になるように電界を印加すると、金属電極11から電子が発光層12に注入され、透明電極15からはホールが注入される。

【0007】注入されたホールと電子は発光層12内で

再結合により励起子が生じ発光する。この時ホール輸送層13は電子のブロッキング層の役割を果たし、発光層12/ホール輸送層13界面の再結合効率が上がり、発光効率が上がる。

【0008】さらに、図1(b)では、図1(a)の金属電極11と発光層12の間に、電子輸送層16が設けられている。発光と電子・ホール輸送を分離して、より効果的なキャリアブロッキング構成にすることで、効率的な発光を行うことができる。電子輸送層16としては、例えば、オキサジアゾール誘導体などを用いることができる。

【0009】これまで、一般に有機EL素子に用いられている発光は、発光中心の分子の一重項励起子から基底状態になるときの蛍光が取り出されている。一方、一重項励起子を經由した蛍光発光を利用するのではなく、三重項励起子を經由した蛍光発光を利用する素子の検討がなされている。発表されている代表的な文献は、文献1: Improved energy transfer in electrophosphorescent device (D. F. O'Brienら、Applied Physics Letters Vol 74, No3 p422 (1999))、文献2: Very high-efficiency green o

rganic light-emitting devices based on electrophosphorescence (M. A. Baldoら、Applied Physics Letters Vol 75, No1 p4 (1999))である。

【0010】これらの文献では、図1(c)に示す有機層が4層構成が主に用いられている。それは、陽極側からホール輸送層13、発光層12、励起子拡散防止層17、電子輸送層16からなる。用いられている材料は、以下に示すキャリア輸送材料とりん光発光性材料である。各材料の略称は以下の通りである。

Alq3: アルミーキノリノール錯体

$\alpha$ -NPD: N4, N4'-Di-naphthalen-1-yl-N4, N4'-diphenyl-biphenyl-4, 4'-diamine

CBP: 4, 4'-N, N'-dicarbazole-biphenyl

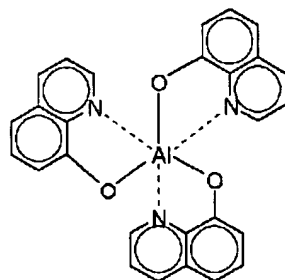
BCP: 2, 9-dimethyl-4, 7-diphenyl-1, 10-phenanthroline

PtOEP: 白金-オクタエチルポルフィリン錯体

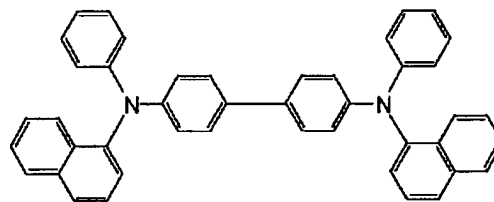
Ir(ppy)<sub>3</sub>: イリジウム-フェニルピリジン錯体

【0011】

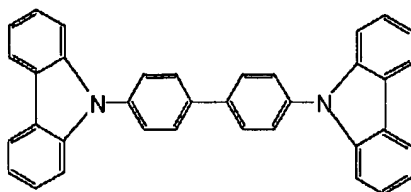
【化5】



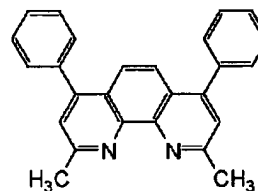
Alq3



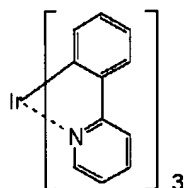
$\alpha$ -NPD



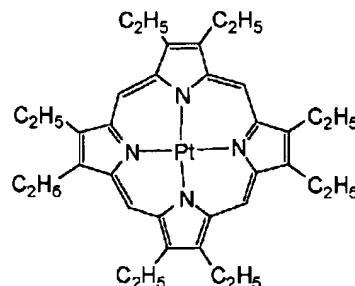
CBP



BCP



Ir(ppy)<sub>3</sub>



PtOEP

【0012】文献1, 2とも高効率を得られたのは、ホ

ール輸送層13に $\alpha$ -NPD、電子輸送層16にAlq

3、励起子拡散防止層17にBCP、発光層12にCBPを宿主材料として、6%程度の濃度で、りん光発光性材料であるPtOEPまたはIr(ppy)<sub>3</sub>を混入して構成したものである。

【0013】りん光性発光材料が特に注目されている理由は、原理的に高発光効率が期待できるからである。その理由は、キャリア再結合により生成される励起子は1重項励起子と3重項励起子からなり、その確率は1:3である。これまでの有機EL素子は、1重項励起子から基底状態に遷移する際の蛍光を発光として取り出していたが、原理的にその発光効率は生成された励起子数に対して、25%でありこれが原理的上限であった。しかし、3重項から発生する励起子からのりん光を用いれば、原理的に少なくとも3倍の効率が期待され、さらに、エネルギー的に高い1重項からの3重項への項間交差による転移を考え合わせれば、原理的には4倍の100%の発光効率が期待できる。

【0014】他に、三重項からの発光を要した文献には、特開平11-329739号公報（有機EL素子及びその製造方法）、特開平11-256148号公報（発光材料およびこれを用いた有機EL素子）、特開平8-319482号公報（有機エレクトロルミネッセント素子）等がある。

【0015】

【発明が解決しようとする課題】上記、りん光発光を用いた有機EL素子では、特に通電状態の発光劣化が問題となる。りん光発光素子の発光劣化の原因は明らかでは

ないが、一般に3重項寿命が1重項寿命より、3桁以上長いために、分子がエネルギーの高い状態に長く置かれるため、周辺物質との反応、励起多量体（エキサイプレックスあるいはエキシマー）の形成、分子微細構造の変化、周辺物質の構造変化などが起こるのではないかと考えられている。

【0016】いずれにしても、りん光発光素子は、高発光効率が期待されるが一方で通電劣化が問題となる。

【0017】そこで、本発明は、高効率発光で、長い期間高輝度を保ち、通電劣化が小さい発光素子及び発光素子用金属配位化合物を提供することを目的とする。

【0018】

【課題を解決するための手段】即ち、本発明の発光素子は、下記一般式(1)で示される部分構造を有する金属配位化合物を含む有機化合物層を有するものを提供する。

【0019】

【化6】

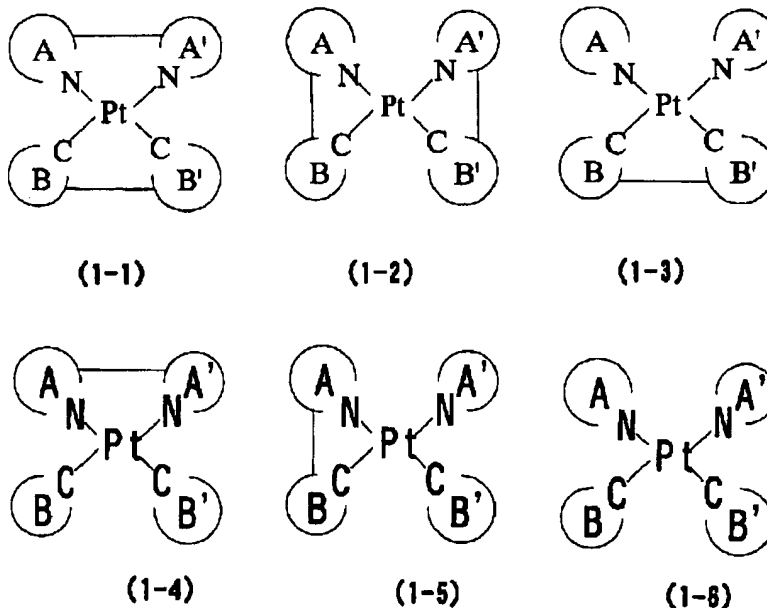


(1)

【0020】本発明の発光素子は、前記金属配位化合物が、下記構造式(1-1)～(1-6)のいずれか、より好ましくは(1-1)または(1-2)であることが好ましい。

【0021】

【化7】



【0022】(但し、NとCは、Ptに結合した窒素及び炭素原子であり、A、A'はそれぞれ無置換あるいは置換基を有していてもよい窒素原子を含む環状基を示し、B、B'はそれぞれ無置換あるいは置換基を有していてもよい炭素原子を含む環状基を示す。〔該置換基はハロゲン原子、ニトロ基、トリアルキルシリル基（該ア

ルキル基はそれぞれ独立して炭素原子数1から8の直鎖状または分岐状のアルキル基である。）、炭素原子数1から20の直鎖状または分岐状のアルキル基（該アルキル基中の1つもしくは隣接しない2つ以上のメチレン基は-O-、-S-、-CO-、-CO-O-、-O-CO-、-CH=CH-、-C≡C-で置き換えられてい

てもよく、該アルキル基中の水素原子はフッ素原子に置換されていてもよい。)を示す。】

【0023】また、前記構造式(1-1)～(1-6)の白金原子に結合した窒素原子を含む環状基A、A'の少なくとも一つが、無置換あるいは置換されたピリジン、ピリミジン、ピラゾリン、ピロール、ピラゾール、キノリン、イソキノリン、キノキサリンのいずれかであること、前記構造式(1-1)～(1-6)の白金原子に結合した炭素原子を含む環状基B、B'の少なくとも一つが、無置換あるいは置換されたフェニル、ナフチル、チエニル、ベンゾチエニル、キノリルのいずれかであることが好ましい。

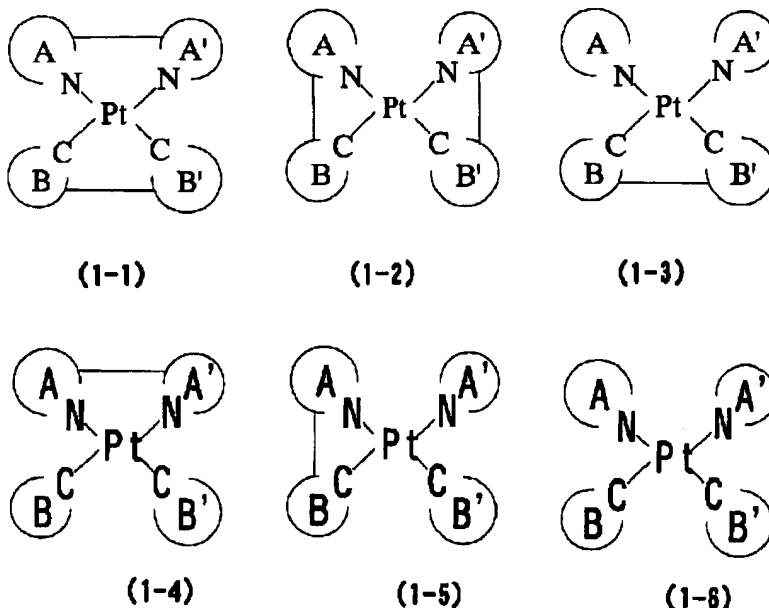
【0024】更に、前記金属配位化合物を含む有機化合物層が、対向する2つの電極に挟持され、該電極間に圧を印加することにより発光する電界発光素子であることが好ましい。

【0025】また、本発明は、上記一般式(1)で示される部分構造を有する発光素子用金属配位化合物を提供する。

【0026】

【発明の実施の形態】発光層が、キャリア輸送性のホスト材料とりん光発光性のゲストからなる場合、3重項励起からのりん光発光にいたる主な過程は、以下のいくつかの過程からなる。

1. 発光層内での電子・ホール輸送
2. ホストの励起子生成
3. ホスト分子間の励起エネルギー伝達
4. ホストからゲストへの励起エネルギー移動
5. ゲストの三重項励起子生成



【0032】(但し、NとCは、Ptに結合した窒素及び炭素原子であり、A、A'はそれぞれ無置換あるいは置換基を有していてもよい窒素原子を含む環状基を示し、B、B'はそれぞれ無置換あるいは置換基を有して

6. ゲストの三重項励起子→基底状態時のりん光発光

【0027】それぞれの過程における所望のエネルギー移動や、発光はさまざまな失活過程と競争でおこる。

【0028】EL素子の発光効率を高めるためには、発光中心材料そのものの発光量子収率が大きいことは言うまでもない。しかしながら、ホスト-ホスト間、あるいはホスト-ゲスト間のエネルギー移動が如何に効率的にできるかも大きな問題となる。また、通電による発光劣化は今のところ原因は明らかではないが、少なくとも発光中心材料そのもの、または、その周辺分子による発光材料の環境変化に関連したものと想定される。

【0029】この理由から、本発明者らは、発光中心材料を前記一般式(1)で示される部分構造を有する白金錯体にするものの効果を調べ、高効率発光で、長い期間高輝度を保つ(通電劣化が小さい)ことを見出した。求める性能によって値は異なる話ではあるが、例えば、入力電流値に対する発光効率が1cd/W以上を高効率としたり、また初期輝度100cd/m<sup>2</sup>で発光させた場合の輝度半減期間が500時間以上を高輝度期間が長いとしたり、通電劣化が小さいという。

【0030】前記一般式(1)で示される部分構造を有する金属配位化合物は、好ましくは下記構造式(1-1)～(1-6)のいずれか、より好ましくは(1-1)または(1-2)である。(1-1)(1-2)は高効率発光で、長い期間高輝度を保ち通電劣化が小さかった。

【0031】

【化8】

いてもよい炭素原子を含む環状基を示す。[該置換基はハロゲン原子、ニトロ基、トリアルキルシリル基(該アルキル基はそれぞれ独立して炭素原子数1から8の直鎖状または分岐状のアルキル基である。)、炭素原子数1



から20の直鎖状または分岐状のアルキル基(該アルキル基中の1つもしくは隣接しない2つ以上のメチレン基は-O-, -S-, -CO-, -CO-O-, -O-CO-, -CH=CH-, -C≡C-で置き換えられていてもよく、該アルキル基中の水素原子はフッ素原子に置換されていてもよい。)を示す。] }

【0033】また、前記構造式(1-1)~(1-6)の白金原子に結合した窒素原子を含む環状基A、A'の少なくとも一つが、無置換あるいは置換されたピリジン、ピリミジン、ピラズリン、ピロール、ピラゾール、キノリン、イソキノリン、キノキサリンのいずれかであること、前記構造式(1-1)~(1-6)の白金原子に結合した炭素原子を含む環状基B、B'の少なくとも一つが、無置換あるいは置換されたフェニル、ナフチル、チエニル、ベンゾチエニル、キノリルのいずれかであることがより好ましい。

【0034】本発明に用いた白金錯体は、りん光性発光をするものであり、最低励起状態が、3重項状態のMLCT\* (Metal-to-Ligand charge transfer) 性の強い励起状態と考えられる。この状態から基底状態に遷移するときりん光発光が生じる。

【0035】本発明の発光材料のりん光収率は、0.05から0.9と高い値が得られ、りん光寿命は1~30  $\mu$ secと短寿命であった。りん光寿命が短いことは、EL素子にしたときに高発光効率化の条件となる。すなわち、りん光寿命が長いと、発光待ち状態の3重項励起状態の分子が多くなり、特に高電流密度時に発光効率が低下すると言う問題があった。本発明の材料は、高りん光収率を有し、短りん光寿命をもつEL素子の発光材料に適した材料である。尚、りん光収率は、 $F(m)/F(s) = S(m)/S(s) \cdot A(s)/A(m)$  から、 $F(m)$  を求める。 $F$  は発光材料のりん光収率で、 $S$  は発光材料の光励起の発光スペクトル積分強度で、 $A$  は励起する光の波長の吸収スペクトルで、 $s$  はりん光収率既知の材料で、 $m$  は未知の材料を示す。

【0036】従来のりん光発光素子には白金ポルフィリン錯体を用いられているが、本発明の発光材料は、炭素-白金結合を有するため、白金の重原子効果がN-Pt結合に比べて有効に働き、スピン軌道相互作用が強く、りん光発光の高収率・短寿命が同時に実現できる。また、3重項にとどまっている時間が短いため、それに伴い素子寿命が長く劣化が小さいと考えられる。以下の実施例に示すように、通電耐久試験において、本発明の化合物は、安定性においても優れた性能を有することが明らかとなった。

【0037】また、りん光発光材料の場合、発光特性が、その分子環境に強く依存する。蛍光発光素子の場合、発光材料の基本的性質はフォトルミネッセンスで検討されるが、りん光発光の場合は周囲にあるホスト分子

の極性の強さ、温度、固体状態かまたは液体状態に依存するので、フォトルミネッセンスの結果が、EL素子の発光特性を反映しない場合が多い。フォトルミネッセンスの結果から一部の特性を除いてEL特性を見積もることは一般にできない。

【0038】また、分子構造的な特徴として、白金錯体は平面構造を有している。3重項励起子のエネルギー移動(ホストの3重項励起子からゲストへのエネルギー移動)はデクスター過程という隣接分子間の電子交換過程で行われる。これは隣接分子との電子雲の重なり度合いが重要であり、平面分子形状が効率の良いエネルギー移動に適していると言える。従来の素子では、化5に示すIr(ppp)<sub>3</sub>を用いているが、これは、6配位8面体構造を有していて、立体的なため十分なホストからのデクスター過程でのエネルギー転移が効率的に行われなと考える。

【0039】以上のような観点からも、本発明の白金錯体はEL素子の発光材料として適している。

【0040】本発明の発光素子は、図1に示す様に、金属配位化合物を含む有機化合物層が、対向する2つの電極に挟持され、該電極間に電圧を印加することにより発光する電界発光素子であることが好ましい。

【0041】本発明で示した高効率な発光素子は、省エネルギーや高輝度が必要な製品に応用が可能である。応用例としては表示装置・照明装置やプリンターの光源、液晶表示装置のバックライトなどが考えられる。表示装置としては、省エネルギーや高視認性・軽量なフラットパネルディスプレイが可能となる。また、プリンターの光源としては、現在広く用いられているレーザービームプリンタのレーザー光源部を、本発明の発光素子に置き換えることができる。独立にアドレスできる素子をアレイ上に配置し、感光ドラムに所望の露光を行うことで、画像形成する。本発明の素子を用いることで、装置体積を大幅に減少することができる。照明装置やバックライトに関しては、本発明による省エネルギー効果が期待できる。

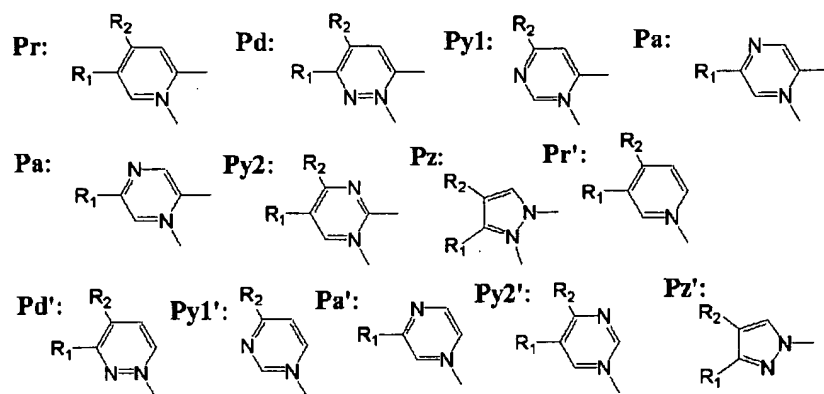
【0042】以下本発明に用いられる金属配位化合物の具体的な構造式を表1から表7に示す。但し、これらは、代表例を例示しただけで、本発明は、これに限定されるものではない。表1~7に使用しているPr~Pz'は化9~化11に示した構造を表している。

【0043】尚、化9において環状基の右下に向いている結合が白金との結合を示し、右横に向いている結合は環状基との結合を示す。

【0044】また化10及び化11において環状基の右上に向いている結合が白金との結合を示し、上方に向いている結合は環状基との結合を示す。

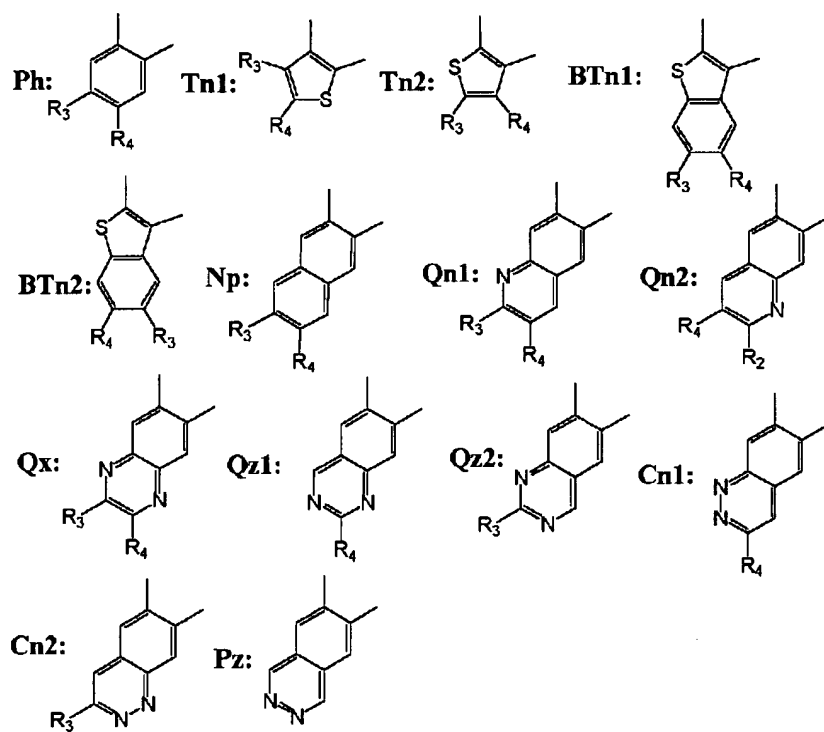
【0045】

【化9】



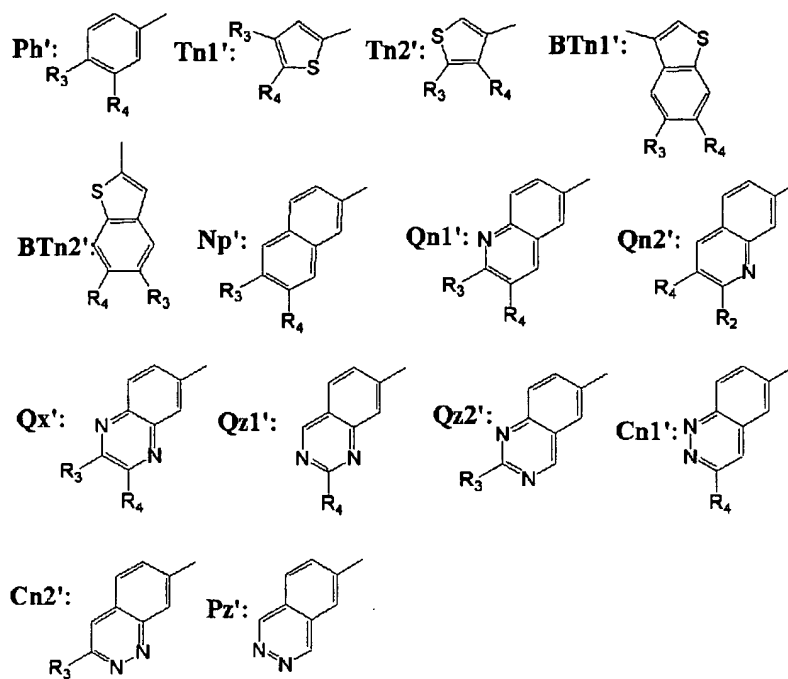
【0046】

【化10】






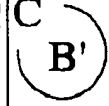
【0047】

【化11】





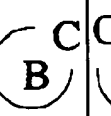

【0048】

【表1】

No	構造式					B <sub>1</sub>	B <sub>2</sub>	B <sub>3</sub>	B <sub>4</sub>
101	( 1-1 )	Pr	Pr	Ph	Ph	H	H	H	H
102	( 1-1 )	Pr	Pr	Tn1	Tn1	H	H	H	H
103	( 1-1 )	Pr	Pr	Tn2	Tn2	H	H	H	H
104	( 1-1 )	Pr	Pr	Tn3	Tn3	H	H	H	H
105	( 1-1 )	Pr	Pr	BTn1	BTn1	H	H	H	H
106	( 1-1 )	Pr	Pr	BTn2	BTn2	H	H	H	H
107	( 1-1 )	Pr	Pr	Np	Np	H	H	H	H
108	( 1-1 )	Pr	Pr	Qn1	Qn1	H	H	H	H
109	( 1-1 )	Pr	Pr	Qn2	Qn2	H	H	H	H
110	( 1-1 )	Pa	Pa	Ph	Ph	H	H	H	H
111	( 1-1 )	Pa	Pa	Tn1	Tn1	H	H	H	H
112	( 1-1 )	Pa	Pa	Tn2	Tn2	H	H	H	H
113	( 1-1 )	Pa	Pa	Tn3	Tn3	H	H	H	H
114	( 1-1 )	Pa	Pa	BTn1	BTn1	H	H	H	H
115	( 1-1 )	Pa	Pa	BTn2	BTn2	H	H	H	H
116	( 1-1 )	Pa	Pa	Np	Np	H	H	H	H
117	( 1-1 )	Pa	Pa	Qn1	Qn1	H	H	H	H
118	( 1-1 )	Pa	Pa	Qn2	Qn2	H	H	H	H
119	( 1-1 )	Pa	Pa	Ph	Ph	H	H	H	H
120	( 1-1 )	Pz	Pz	Tn1	Tn1	H	H	H	H
121	( 1-1 )	Pz	Pz	Tn2	Tn2	H	H	H	H
122	( 1-1 )	Pz	Pz	Tn3	Tn3	H	H	H	H
123	( 1-1 )	Pz	Pz	BTn1	BTn1	H	H	H	H
124	( 1-1 )	Pz	Pz	BTn2	BTn2	H	H	H	H
125	( 1-1 )	Pz	Pz	Np	Np	H	H	H	H


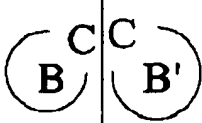
【0049】

【表2】

No	構造式					R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	R <sub>4</sub>
126	( 1-1 )	Pz	Pz	Qn1	Qn1	H	H	H	H
127	( 1-1 )	Pz	Pz	Qn2	Qn2	H	H	H	H
128	(1-2)	Pr	Pr	Ph	Ph	H	H	H	H
129	(1-2)	Pr	Pr	Tn1	Tn1	H	H	H	H
130	(1-2)	Pr	Pr	Tn2	Tn2	H	H	H	H
131	(1-2)	Pr	Pr	BTn1	BTn1	H	H	H	H
132	(1-2)	Pr	Pr	BTn2	BTn2	H	H	H	H
133	(1-2)	Pr	Pr	Np	Np	H	H	H	H
134	(1-2)	Pr	Pr	Qn1	Qn1	H	H	H	H
135	(1-2)	Pr	Pr	Qn2	Qn2	H	H	H	H
136	(1-2)	Pr	Pr	Qx	Qx	H	H	H	H
137	(1-2)	Pr	Pr	Qz1	Qz1	H	H	H	H
138	(1-2)	Pr	Pr	Qz2	Qz2	H	H	H	H
139	(1-2)	Pr	Pr	Cn1	Cn1	H	H	H	H
140	(1-2)	Pr	Pr	Cn2	Cn2	H	H	H	H
141	(1-2)	Pr	Pr	Pz	Pz	H	H	H	H
142	(1-2)	Pd	Pd	Ph	Ph	H	H	H	H
143	(1-2)	Pd	Pd	Tn1	Tn1	H	H	H	H
144	(1-2)	Pd	Pd	Tn2	Tn2	H	H	H	H
145	(1-2)	Pd	Pd	BTn1	BTn1	H	H	H	H
146	(1-2)	Pd	Pd	BTn2	BTn2	H	H	H	H
147	(1-2)	Pd	Pd	Np	Np	H	H	H	H
148	(1-2)	Pd	Pd	Qn1	Qn1	H	H	H	H
149	(1-2)	Pd	Pd	Qn2	Qn2	H	H	H	H
150	(1-2)	Pd	Pd	Qx	Qx	H	H	H	H

【0050】

【表3】

No	構造式			R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	R <sub>4</sub>		
151	(1-2)	Pd	Pd	Qz1	Qz1	H	H	H	H
152	(1-2)	Pd	Pd	Qz2	Qz2	H	H	H	H
153	(1-2)	Pd	Pd	Cn1	Cn1	H	H	H	H
154	(1-2)	Pd	Pd	Cn2	Cn2	H	H	H	H
155	(1-2)	Pd	Pd	Pz	Pz	H	H	H	H
156	(1-2)	Py1	Py1	Ph	Ph	H	H	H	H
157	(1-2)	Py1	Py1	Tn1	Tn1	H	H	H	H
158	(1-2)	Py1	Py1	Tn2	Tn2	H	H	H	H
159	(1-2)	Py1	Py1	BTn1	BTn1	H	H	H	H
160	(1-2)	Py1	Py1	BTn2	BTn2	H	H	H	H
161	(1-2)	Py1	Py1	Np	Np	H	H	H	H
162	(1-2)	Py1	Py1	Qn1	Qn1	H	H	H	H
163	(1-2)	Py1	Py1	Qn2	Qn2	H	H	H	H
164	(1-2)	Py1	Py1	Qx	Qx	H	H	H	H
165	(1-2)	Py1	Py1	Qz1	Qz1	H	H	H	H
166	(1-2)	Py1	Py1	Qz2	Qz2	H	H	H	H
167	(1-2)	Py1	Py1	Cn1	Cn1	H	H	H	H
168	(1-2)	Py1	Py1	Cn2	Cn2	H	H	H	H
169	(1-2)	Pa	Pa	Pz	Pz	H	H	H	H
170	(1-2)	Pa	Pa	Ph	Ph	H	H	H	H
171	(1-2)	Pa	Pa	Tn1	Tn1	H	H	H	H
172	(1-2)	Pa	Pa	Tn2	Tn2	H	H	H	H
173	(1-2)	Pa	Pa	BTn1	BTn1	H	H	H	H
174	(1-2)	Pa	Pa	BTn2	BTn2	H	H	H	H
175	(1-2)	Pa	Pa	Np	Np	H	H	H	H

【0051】

【表4】

No	構造式	$\begin{array}{c} \text{A} \\ \text{N} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{A}' \\ \text{N} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{B}^{\text{C}} \\ \text{C} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{B}' \\ \text{C} \end{array}$	$R_1$	$R_2$	$R_3$	$R_4$
176	(1-2)	Pa	Pa	Qn1	Qn1	H	H	H	H
177	(1-2)	Pa	Pa	Qn2	Qn2	H	H	H	H
178	(1-2)	Pa	Pa	Qx	Qx	H	H	H	H
179	(1-2)	Pa	Pa	Qx1	Qx1	H	H	H	H
180	(1-2)	Pa	Pa	Qx2	Qx2	H	H	H	H
181	(1-2)	Pa	Pa	Cn1	Cn1	H	H	H	H
182	(1-2)	Pa	Pa	Cn2	Cn2	H	H	H	H
183	(1-2)	Pa	Pa	Pz	Pz	H	H	H	H
184	(1-2)	Py2	Py2	Ph	Ph	H	H	H	H
185	(1-2)	Py2	Py2	Tn1	Tn1	H	H	H	H
186	(1-2)	Py2	Py2	Tn2	Tn2	H	H	H	H
187	(1-2)	Py2	Py2	BTn1	BTn1	H	H	H	H
188	(1-2)	Py2	Py2	BTn2	BTn2	H	H	H	H
189	(1-2)	Py2	Py2	Np	Np	H	H	H	H
190	(1-2)	Py2	Py2	Qn1	Qn1	H	H	H	H
191	(1-2)	Py2	Py2	Qn2	Qn2	H	H	H	H
192	(1-2)	Py2	Py2	Qx	Qx	H	H	H	H
193	(1-2)	Py2	Py2	Qx1	Qx1	H	H	H	H
194	(1-2)	Py2	Py2	Qx2	Qx2	H	H	H	H
195	(1-2)	Py2	Py2	Cn1	Cn1	H	H	H	H
196	(1-2)	Py2	Py2	Cn2	Cn2	H	H	H	H
197	(1-2)	Py2	Py2	Pz	Pz	H	H	H	H
198	(1-2)	Pz	Pz	Ph	Ph	H	H	H	H
199	(1-2)	Pz	Pz	Tn1	Tn1	H	H	H	H
200	(1-2)	Pa	Pa	Tn2	Tn2	H	H	H	H

【0052】





【表5】

No	構造式	$\begin{array}{c} \text{A} \\ \text{N} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{A}' \\ \text{N} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{B}^{\text{C}} \\ \text{C} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{B}' \\ \text{C} \end{array}$	$R_1$	$R_2$	$R_3$	$R_4$
201	(1-2)	Pz	Pz	BTn1	BTn1	H	H	H	H
202	(1-2)	Pz	Pz	BTn2	BTn2	H	H	H	H
203	(1-2)	Pz	Pz	Np	Np	H	H	H	H
204	(1-2)	Pz	Pz	Qn1	Qn1	H	H	H	H
205	(1-2)	Pz	Pz	Qn2	Qn2	H	H	H	H
206	(1-2)	Pz	Pz	Qx	Qx	H	H	H	H
207	(1-2)	Pz	Pz	Qz1	Qz1	H	H	H	H
208	(1-2)	Pz	Pz	Qz2	Qz2	H	H	H	H
209	(1-2)	Pz	Pz	Cn1	Cn1	H	H	H	H
210	(1-2)	Pz	Pz	Cn2	Cn2	H	H	H	H
211	(1-2)	Pz	Pz	Pz	Pz	H	H	H	H
212	(1-3)	Pr'	Pr'	Ph	Ph	H	H	H	H
213	(1-3)	Pd'	Pd'	Ph	Ph	H	H	H	H
214	(1-3)	Py1'	Py1'	Ph	Ph	H	H	H	H
215	(1-3)	Pa'	Pa'	Tn1	Tn1	H	H	H	H
216	(1-3)	Py2'	Py2'	Tn2	Tn2	H	H	H	H
217	(1-3)	Pz2'	Pz2'	BTn1	BTn1	H	H	H	H
218	(1-4)	Pr	Pr	Ph'	Ph'	H	H	H	H
219	(1-4)	Pd	Pd	Ph'	Ph'	H	H	H	H
220	(1-4)	Py1	Py1	Tn1'	Tn1'	H	H	H	H
221	(1-4)	Pa	Pa	Tn1'	Tn1'	H	H	H	H
222	(1-4)	Py2	Py2	Qx'	Qx'	H	H	H	H
223	(1-4)	Pz2	Pz2	Qz1'	Qz1'	H	H	H	H
224	(1-5)	Pr	Pr'	Ph	Ph'	H	H	H	H
225	(1-5)	Pd	Pr'	Ph	Pb'	H	H	H	H

【0053】





【表6】



No	構造式					R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	R <sub>4</sub>
226	(1-5)	Pr	Pr'	Tn1	Ph'	H	H	H	H
227	(1-5)	Pa	Pr'	Ph	Ph'	H	H	H	H
228	(1-5)	Pz	Pr'	Tn1	Ph'	H	H	H	H
229	(1-5)	Pz	Pr'	Tn2	Ph'	H	H	H	H
230	(1-6)	Pr'	Pr'	Ph'	Ph'	H	H	H	H
231	(1-6)	Pa'	Pa'	Ph'	Ph'	H	H	H	H
232	(1-6)	Ps'	Ps'	Ph'	Ph'	H	H	H	H
233	(1-2)	Pr	Pr	Ph	Ph	H	OCH <sub>3</sub>	H	H
234	(1-2)	Pr	Pr	Ph	Ph	CF <sub>3</sub>	H	H	H
235	(1-2)	Pr	Pr	Ph	Ph	H	OCF <sub>3</sub>	H	H
236	(1-2)	Pr	Pr	Ph	Ph	H	F	H	H
237	(1-2)	Pr	Pr	Ph	Ph	F	H	H	H
238	(1-2)	Pr	Pr	Ph	Ph	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	H
239	(1-2)	Pr	Pr	Ph	Ph	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	H	H
240	(1-2)	Pr	Pr	Ph	Ph	H	H	H	CH <sub>3</sub>
241	(1-2)	Pr	Pr	Ph	Ph	H	H	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
242	(1-2)	Pr	Pr	Ph	Ph	H	H	H	OCH <sub>3</sub>
243	(1-2)	Pr	Pr	Ph	Ph	H	H	H	F
244	(1-2)	Pr	Pr	Ph	Ph	H	H	H	NO <sub>2</sub>
245	(1-2)	Pr	Pr	Ph	Ph	H	H	NO <sub>2</sub>	H
246	(1-2)	Pr	Pr	Ph	Ph	H	H	H	CH <sub>2</sub> CH≡ CHCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
247	(1-2)	Pr	Pr	Ph	Ph	H	H	H	CH <sub>2</sub> C≡CCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
248	(1-2)	Pr	Pr	Ph	Ph	H	H	H	CF <sub>3</sub>
249	(1-2)	Pr	Pr	Ph	Ph	H	H	H	COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
250	(1-2)	Pr	Pr	Ph	Ph	H	H	H	OCOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>

【0054】

【表7】

No	構造式					R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	R <sub>4</sub>
251	(1-2)	Pr	Pr	Ph	Ph	H	H	CH <sub>3</sub>	H
252	(1-2)	Pr	Pr	Ph	Ph	H	H	F	H
253	(1-2)	Pr	Pr	Ph	Ph	H	H	OCH <sub>3</sub>	H
254	(1-2)	Pr	Pr	Ph	Ph	H	H	H	SCH <sub>3</sub>
255	(1-2)	Pr	Pr	Tn1	Tn1	H	H	H	Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>
256	(1-2)	Pr	Pr	Tn1	Tn1	H	H	H	CH <sub>3</sub>
257	(1-2)	Pr	Pr	Tn1	Tn1	H	H	H	OCH <sub>3</sub>
258	(1-2)	Pr	Pr	Tn1	Tn1	H	H	H	F
259	(1-2)	Pr	Pr	Tn1	Tn1	H	H	H	CF <sub>3</sub>
260	(1-2)	Pr	Pr	Tn1	Tn1	H	H	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
261	(1-2)	Pr	Pr	Tn1	Tn1	F	H	H	H
262	(1-2)	Pr	Pr	Tn1	Tn1	H	CH <sub>3</sub>	H	H
263	(1-2)	Pr	Pr	Tn1	Tn1	H	OCH <sub>3</sub>	H	H
264	(1-2)	Pr	Pr	Tn1	Tn1	H	CF <sub>3</sub>	H	H
265	(1-4)	Pr	Pr	Ph'	Ph'	H	H	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>
266	(1-6)	Pr'	Pr'	Ph'	Ph'	H	H	OCH <sub>3</sub>	H
267	(1-6)	Pr'	Pr'	Ph'	Ph'	H	H	OCH <sub>3</sub>	H

## 【0055】

【実施例】本発明に用いた素子作成工程の共通部分を説明する。

【0056】素子構成として、図1(b)に示す有機層が3層の素子を使用した。ガラス基板(透明基板15)上に100nmのITO(透明電極14)をスパッタリング法にて形成した後パターニングして、対向する電極面積が3mm<sup>2</sup>になるようにした。そのITO基板上に、以下の有機層と電極層を10<sup>-4</sup>Paの真空チャンバー内で抵抗加熱による真空蒸着し、連続製膜した。

有機層1(ホール輸送層18)(40nm): $\alpha$ -NP

D  
有機層2(発光層12)(30nm):CBP:白金錯体(白金錯体重量比5重量%)

有機層3(電子輸送層16)(30nm):Alq3  
金属電極層1(15nm):AlLi合金(Li含有量1.8重量%)

金属電極層2(100nm):Al

【0057】ITO側を陽極にAl側を陰極にして電界を印加し、電流値をそれぞれの素子で同じになるように

電圧を印加して、輝度の時間変化を測定した。一定の電流量は70mA/cm<sup>2</sup>とした。その時に得られたそれぞれの素子の輝度の範囲は80~210cd/m<sup>2</sup>であった。

【0058】素子劣化の原因として酸素や水が問題なので、その要因を排除するため真空チャンバーから取り出し後、乾燥窒素フロー中で上記測定を行った。

【0059】(実施例1~11、比較例1)各化合物を用いた素子の通電耐久テストの結果を表8に示す。従来の発光材料を用いた素子より明らかに輝度半減時間が大きくなり、本発明の材料の安定性に由来した耐久性の高い素子が可能になる。尚、化合物3、5~7、11を有する発光素子は赤色発光し、化合物2、4を有する発光素子は橙色発光し、化合物1を有する発光素子は緑色発光する。

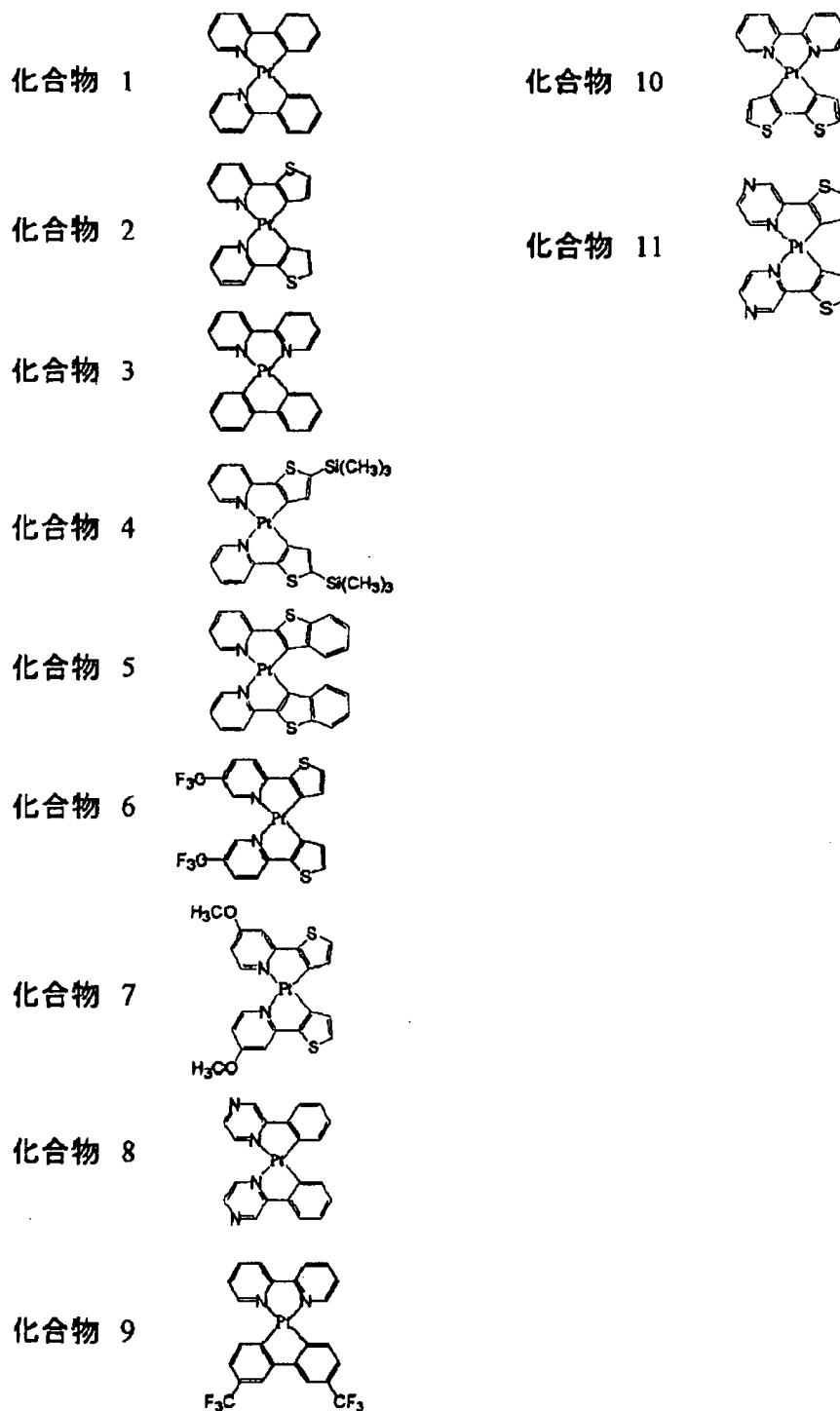
【0060】

【表8】

実施例・比較例番号	発光材料	輝度半減時間(時間)
実施例 1	化合物 1	600
実施例 2	化合物 2	400
実施例 3	化合物 3	600
実施例 4	化合物 4	650
実施例 5	化合物 5	950
実施例 6	化合物 6	800
実施例 7	化合物 7	850
実施例 8	化合物 8	600
実施例 9	化合物 9	450
実施例 10	化合物 10	900
実施例 11	化合物 11	550
比較例 1	Ir(ppy) <sub>3</sub>	350

【0061】

【化12】

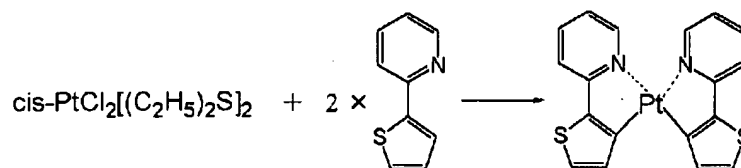


【0062】以下、上記化合物 2, 3, 5 の合成プロセスを示す。尚、化合物 9、10 は化合物 3 と同様な合成プロセスで合成できる。化合物 1, 4, 6, 7, 8 は化合物 2 と同様な合成プロセスで合成できる。

【0063】( 実施例 12 ) < 化合物 2 の合成 >

【0064】

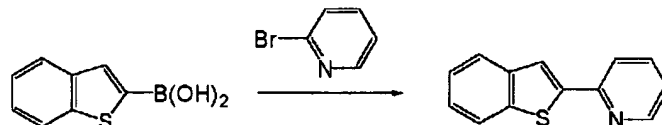
【化 13】



【0065】3 L の 3 つ口フラスコにアルゴン気流下、

2-(2-チエニル)ピリジン 14.6 g (90.6 mmol)

mol e) および無水エーテル912mlを入れ、-70℃以下で攪拌しながら1.6M t-ブチルリチウムペンタン溶液62.2ml (99.5mmol e) を約35分間かけて滴下した。-70℃で40分間攪拌後、同じ温度でcis-PtCl<sub>2</sub>[(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>S]<sub>2</sub> 8.5g (19.0mmol e) を無水エーテル289mlと無水テトラヒドロフラン73mlの混合溶媒に懸濁させた液を約1時間かけて滴下した。滴下終了後-70℃で30分間攪拌後、約2時間で0℃まで徐々に昇温した。次に0℃で水912mlをゆっくり滴下した。反応物を



【0068】1Lの3つ口フラスコに2-ブロモピリジン26.6g (168.5mmol e), ベンゾ[b]チオフェン-2-ボロン酸30.0g (168.5mmol e), トルエン170ml, エタノール85mlおよび2M-炭酸ナトリウム水溶液170mlを入れ、窒素気流下室温で攪拌しながらテトラキス-(トリフェニルホスフィン)パラジウム(0) 6.18g (5.35mmol e)を加えた。その後、窒素気流下で5時間30分還流攪拌した。反応終了後、反応物を冷却して冷水およびトルエンを加えて抽出した。有機層を中性になる

分液して有機層を食塩水で洗浄し、水層は塩化メチレンで抽出した。合わせた有機層を硫酸マグネシウムで乾燥して溶媒を減圧乾固した。残渣をヘキサン-塩化メチレン混合溶媒で再結晶してcis-ビス[2-(2-チエニル)ピリジナト-N, C<sup>5'</sup>]白金(II) 4.50g (収率45.8%)を得た。

【0066】(実施例13) <化合物5の合成>

【0067】

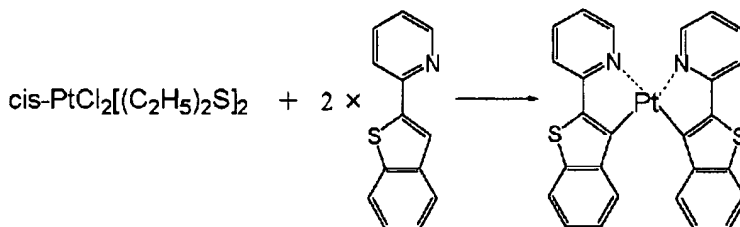
【化14】

まで水洗し、溶媒を減圧乾固した。残渣をシリカゲルカラムクロマト(溶離液:トルエン/ヘキサン:5/1)で精製し、得られた無色結晶をアルミナカラムクロマト(溶離液:トルエン)で精製し、エタノールで再結晶して2-(ピリジン-2-イル)ベンゾ[b]チオフェン12.6g (収率35.4%)を得た。

【0069】上記配位子を白金に配位させる合成法を以下に示す。

【0070】

【化15】



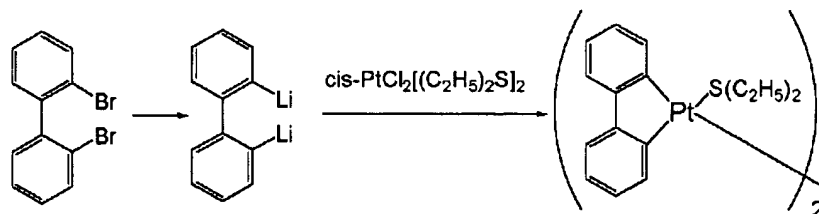
【0071】2Lの3つ口フラスコにアルゴン気流下、2-(ベンゾ[b]チオフェン-2-イル)ピリジン6.73g (31.9mmol e) および無水エーテル636mlを入れ、-70℃以下で攪拌しながら1.6M t-ブチルリチウムペンタン溶液21.9ml (35.0mmol e) を約20分間かけて滴下した。-70℃で50分間攪拌後、同じ温度でcis-PtCl<sub>2</sub>[(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>S]<sub>2</sub> 2.97g (6.68mmol e) を無水エーテル101mlと無水テトラヒドロフラン25mlの混合溶媒に懸濁させた液を約30分間かけて滴下した。滴下終了後-70℃で1時間攪拌後、約2時間

で0℃まで徐々に昇温した。次に0℃で水318mlをゆっくり滴下した。反応物を分液して有機層を食塩水で洗浄し、水層は塩化メチレンで抽出した。合わせた有機層を硫酸マグネシウムで乾燥して溶媒を減圧乾固した。残渣をヘキサン-塩化メチレン混合溶媒で再結晶してcis-ビス[2-(ベンゾ[b]チオフェン-2-イル)ピリジナト-N, C<sup>5'</sup>]白金(II) 3.10g (収率75.4%)を得た。

【0072】(実施例14) <化合物3の合成>

【0073】

【化16】



(a)

【0074】2Lの3つ口フラスコにアルゴン気流下、

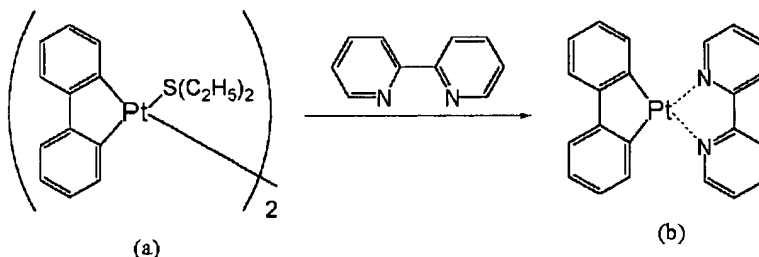
2,2'-ジブロモビフェニル35.0g (112mm

ole) および無水エーテル650mlを入れ、-60℃以下で攪拌しながら1.6Mn-ブチリチウムヘキサン溶液153ml(0.245mmole)を約50分間かけて滴下した。昇温して室温で3時間した。この液を-10℃以下に冷却したcis-PtCl<sub>2</sub>[(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>S]<sub>2</sub>25.0g(56.0mmole)/無水エーテル833ml中へ約10分間かけて滴下した。滴下終了後-10℃で1時間攪拌後、0℃まで徐々に昇温した。0℃で1時間攪拌後、水417mlをゆっくり滴

下した。反応物を分液して有機層を食塩水で洗浄し、水層は塩化メチレンで抽出した。合わせた有機層を硫酸マグネシウムで乾燥して溶媒を減圧乾固した。残渣をヘキサン-エーテルおよびヘキサン-塩化メチレン混合溶媒で順次再結晶して(a)1.77g(収率7.2%)を得た。

【0075】

【化17】



【0076】100mlの3つ口フラスコにアルゴン気流下、2,2'-ジピリジル21.3g(136mmole)を入れ、80℃で溶融した後に(a)1.73g(1.98mmole)を添加した。減圧下80℃で約10分間攪拌後、10℃付近に冷却して反応物を結晶化させた。この反応物を塩化メチレンに溶かしてヘキサンを加えて再沈させた。この結晶をろ取し、さらにヘキサン-塩化メチレン混合溶媒で再結晶して(b)1.90g(収率95.4%)を得た。

【0077】

【発明の効果】以上説明のように、本発明で用いる金属配位化合物は、高りん光発光収率を有し、短りん光寿命をもち、EL素子の発光材料として適している。

【0078】その結果、該金属配位化合物を含む有機化

合物層を有する本発明の発光素子は、高効率発光のみならず、長い期間高輝度を保ち、通電劣化が小さい、優れた素子である。

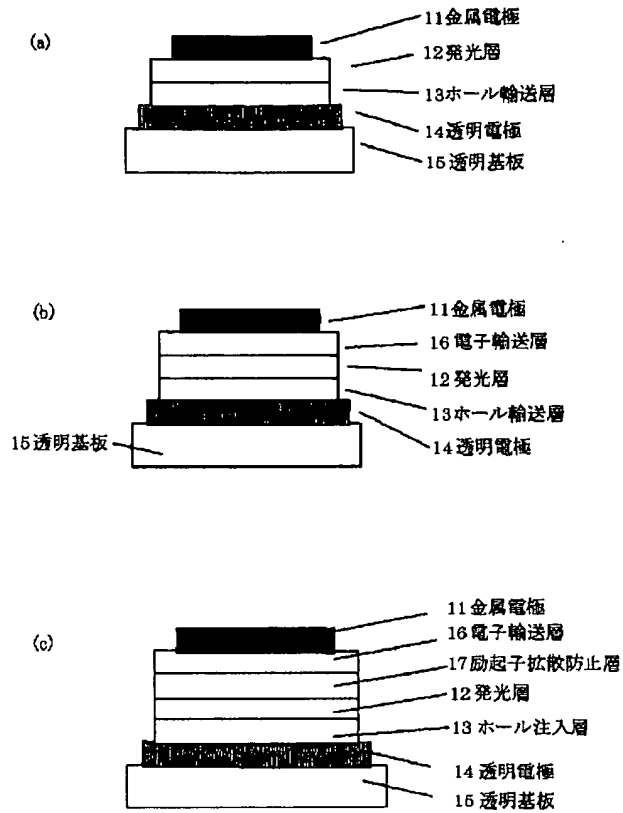
【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の発光素子の層構成を示す模式図である。

【符号の説明】

- 11 金属電極
- 12 発光層
- 13 ホール輸送層
- 14 透明電極
- 15 透明基板
- 16 電子輸送層
- 17 励起子拡散防止層

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 滝口 隆雄  
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ  
ノン株式会社内

(72)発明者 森山 孝志  
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ  
ノン株式会社内

(72)発明者 鎌谷 淳  
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ  
ノン株式会社内

(72)発明者 水谷 英正  
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ  
ノン株式会社内

Fターム(参考) 3K007 AB02 AB03 AB04 AB11 CA01  
CB01 DA01 DB03 EB00  
4H050 AB92 WB11 WB14 WB21